

DISS ETH NO. 17267

Functional One-Dimensional Nanostructures of
Silicon Oxide, Titanium Dioxide and Platinum

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Natural Sciences

presented by

MICHAEL STALDER

Ing. Chim. Dipl. EPFL

born 25.01.1975

citizen of Melchnau (BE)

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Reinhard Nesper, examiner

Prof. Dr. Antonio Togni, co-examiner

2007

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von funktionellen eindimensionalen Nanoteilchen. Durch die Umsetzung oder Beschichtung von Nanofasern, die direkt zugänglich sind und somit als Templat dienen, wurde versucht interessante Materialien, beziehungsweise Komposite herzustellen.

Mit dem Hydrothermalverfahren hergestellte $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ -Nanofasern bilden ein optimales Templat, da sie eine uniforme Morphologie besitzen, eine enge Grössenverteilung und nach der Umsetzung vollständig entfernbar sind. Es hat sich jedoch als schwierig erwiesen, Fasern mit einem Querschnitt kleiner als 100 nm herzustellen und gleichzeitig ein hohes Längenverhältnis beizubehalten. $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ -Fasern konnten an der Grenze zwischen einer wässrigen und einer apolaren Phase zu dichten und dünnen Filmen geordnet werden, in einem ähnlichen aber vereinfachten Verfahren als die Langmuir-Blodgett Technik. Ausserdem können $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ -Fasern bei 500 °C in Anwesenheit von Wasserstoff zu V_2O_3 -Fasern umgesetzt werden. Im Gegensatz zu den ersten besitzen diese ein ausreichend tiefes Reduktionspotential, um Edelmetallnanopartikel auf ihrer Oberfläche zu deponieren. Letztere können dank dem faserigen Templat in die Innenwand von Nanoröhren integriert werden.

Die Darstellung von Nanoröhren erfolgt durch ein modifiziertes Sol-Gel Verfahren, durch welches die Templatfasern mit Silizium- oder Titandioxid beschichtet werden. Die Reaktionsparameter von der Hydrolyse und der fol-

genden Polykondensation entsprechender Alkoxiden müssen stark optimiert werden, damit keine Nebenprodukte entstehen und weichen deshalb von stöchiometrischen Verhältnissen ab. Bedeutend ist vor allem die Nukleationsgeschwindigkeit, die entscheidet ob das Oxid das Templat beschichtet oder separat ausfällt. Dies bedeutet, dass das Übertragen von diesem Verfahren zur Beschichtung mit einem anderen Übergangsmetalloxid sehr aufwändig ist.

Dank der hohen Dichte an Hydroxidgruppen, die sich an der Oberfläche von Oxiden befindet, welche durch das Sol-Gel Verfahren hergestellt wurden, fällt es leicht, andere Stoffe darauf zu binden. Dies gelang sowohl für Siloxane, mit welchen sich organische Gruppen auf die Oberfläche von Nanoröhren binden lassen, wie auch mit Eisenteilchen, mit welchen Ferromagnetismus als neue Funktion eingeführt wird. Bemerkenswert an der Templatsynthese ist, dass die Innenseite und die Aussenseite der Nanoröhren selektiv angesprochen werden können.

Die Synthese von Nanofasern aus Metallen ist herausfordernd, weil deren Kristalle üblicherweise isotropisch wachsen. Ein neuer Weg, Nanofasern aus Platin und Palladium zu gewinnen beruht auf der Verwendung von einem ihrer quadratisch-planaren Komplexen als Vorstufe, weil diese zweckend-sprechend anisotropisch wachsen. Der Komplex bishydroxylamido bishydroxylamino Platin(II) dihydrat ist dafür ein idealer Kandidat, weil alle Liganden als Reduktionsmittel fungieren. Somit kann die Zersetzung zu elementarem Platin schnell genug ablaufen, um eine Umstrukturierung im grossen Mass zu verhindern, so dass die eindimensionale Morphologie konserviert werden kann. Durch verschiedene thermische Zersetzungsmethoden können unterschiedliche Nanostrukturen aus Platin und Palladium gewonnen werden, wie Nanofasern, mesoporöse Netzwerke oder kleine Nanoteilchen,

die in amorphen Nanofasern eingebettet sind. Die Diversität von diesen Produkten, sowie die bestehende Möglichkeit die Vorstufe in eine Matrix einzubauen eröffnet dieser Methode interessante Anwendungen im Bereich der heterogener Katalyse. Da nur wenig Daten über den als Alexander-sche Base bekannte Komplex $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{O})_2(\text{NH}_2\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vorhanden sind, wurde diese auch spektroskopisch charakterisiert und seine Kristallstruktur analysiert.

Abstract

The aim of this work was the synthesis and the characterisation of functional one-dimensional nanoparticles. By transforming or coating nanowires, which are accessible in a direct way and can thus serve as templates, the synthesis of interesting and composite materials was attempted.

$\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ -nanowires synthesised hydrothermally constitute an adequate template because of their uniform morphology, their narrow size distribution and of the possibility for them to be removed completely after their implementation. Regrettably it turned out to be difficult to synthesise wires with a cross-section smaller than 100 nm whilst conserving a high aspect ratio. $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ -nanowires can be ordered into dense and thin films at the boundary between an aqueous and an apolar phase, using a simplified but similar process to the Langmuir-Blodgett technique. Moreover, $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ -nanowires can be reduced to V_2O_3 -nanowires with a heat treatment at 500 °C under hydrogen. As opposed to the former, the latter nanowires do possess a low enough potential to allow the deposition of noble metal nanoparticles on their surface. These can then be integrated in the inner wall of nanotubes, with the help of this template.

The synthesis of nanotubes is carried out with a modified sol-gel process, whereby the templates are coated with silica or titania. The reaction parameters of the hydrolysis and the following polycondensation of the corresponding

alkoxides have to be strongly optimised in order to avoid byproducts, and do therefore deviate from stoichiometric conditions. The rate of nucleation is particularly significant here and determines whether the oxide coats the template or precipitates separately. This fact implies that the transfer of this process towards coatings with other transition metal oxides is laborious.

Thanks to the high density of hydroxide groups, which reside on the surface of oxides prepared by the sol-gel process, it is straightforward to bind other substances to them. This succeeded for siloxanes, by which organic groups can be bound to the surfaces of the nanotubes, as well as for iron particles, by which ferromagnetism is introduced as a new functionality. A remarkable feature of this template synthesis is the possibility to address the inner and outer walls of the nanotubes selectively.

The synthesis of nanowires out of metals is challenging, because their crystals usually grow isotropically. A novel method for obtaining platinum and palladium nanowires is based on the use of their square-planar complexes as a precursor, as those grow adequately in an anisotropic way. Bishydroxylamido bishydroxylamino platinum(II) dihydrate is an ideal candidate for this purpose since all its ligands can act as a reductive agent. Thus the decomposition of the complex can occur fast enough to avoid a structural reorganisation on a large scale, which allows the preservation of the one-dimensional morphology. By varying the method of the thermal decomposition, different nanostructures of platinum and palladium can be obtained, such as nanowires, mesoporous networks or small nanoparticles, embedded in amorphous nanowires. This diversity of structures, as well as the existing possibility to integrate the precursor into a matrix, disclose interesting application possibilities for this method, in the range of heterogeneous catalysis. As only few data is available on $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{O})_2(\text{NH}_2\text{OH})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, known as Alexander's

base, this compound has also been characterised spectroscopically and its structure analysed.